



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets<sup>4</sup> :</b> <b>C04B 35/58, 38/00, B28B 1/26</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 88/ 00933</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 11 février 1988 (11.02.88)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR87/00305 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 5 août 1987 (05.08.87) <b>(31) Numéro de la demande prioritaire:</b> 86/11602 <b>(32) Date de priorité:</b> 7 août 1986 (07.08.86) <b>(33) Pays de priorité:</b> FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> CERA- MIQUES TECHNIQUES DESMARQUEST [FR/ FR]; Tour Manhattan, Place de l'Iris, 6, La Défense 2, F-92400 Courbevoie (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> TORRE, Jean- Paul [FR/FR]; 36, allée de la Prédecelle, Cernay la Ville, F-78720 Dampierre (FR). BIGAY, Yves [FR/ FR]; 9, allée des Romarins, F-78180 Montigny (FR). MAIN, Gérard [FR/FR]; 17, rue Arthur Petit, F-78220 Viroflay (FR). BLANCHET, Jean-Pierre [FR/FR]; 45, rue Félix Faure, F-92700 Colombes (FR).		<b>(74) Mandataire:</b> PASCAUD, Claude; Péchiney, 28, rue de Bonnell, F-69433 Lyon Cédex 03 (FR).  <b>(81) Etats désignés:</b> AT (brevet européen), BE (brevet euro- péen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US.  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification</i> <i>des revendications, sera republiée si de telles modifica-</i> <i>tions sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR FABRICATING MOULDS MADE OF POROUS SILICONE NITRIDE FOR PRESSURE CASTING		
<b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE FABRICATION DE MOULES EN NITRURE DE SILICIUM POREUX POUR COULEE SOUS PRESSION		
<b>(57) Abstract</b>  Method for fabricating filtering parts made of silicone nitride having an open porosity of which the porous volume and/or the dimensions of the pores may be adjusted as desired, and having nevertheless good mechanical characteristics. The method is characterized in that the grain size of the starting silicone powder is selected, porogenous elements such as at least silica are added, thereby creating the open porosity during the further sheet treatment, optionally inert elements such as carbides, nitrides or refractory oxides, the mixtures are put into form by any known process, and a heat treatment is carried out generally in two steps, the second step being compulsorily nitriding.		
<b>(57) Abrégé</b>  Procédé de fabrication de pièces filtrantes en nitrure de silicium ayant une porosité ouverte dont on peut régler à volonté le volume poreux et/ou les dimensions de pores et présentant néanmoins de bonnes caractéristiques mécaniques, procédé caractérisé en ce que l'on sélectionne la granulométrie de la poudre de silicium de départ, on y ajoute des éléments porogènes, dont au moins la silice, créant la porosité ouverte lors du traitement thermique ultérieur, éventuellement des éléments inertes tels que carbures, nitrures ou oxydes réfractaires, on met en forme les mélanges par un quelconque procédé connu, on procède à un traitement thermique généralement en deux étapes, la deuxième étant obligatoirement nitrurante.		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GA	Gabon	MR	Mauritanie
AU	Australie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BB	Barbade	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	IT	Italie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali		
FR	France				

- 1 -

**PROCEDE DE FABRICATION DE MOULES EN NITRURE DE SILICIUM POREUX  
POUR COULEE SOUS PRESSION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de pièces de formes, en nitrure de silicium ayant une porosité ouverte réglable tout en présentant une très bonne tenue mécanique, et pouvant servir à toutes opérations de séparation liquide-solide, gaz-solide, gaz-liquide, liquide-liquide, y compris sous pression (filtration, dévésiculage) et en particulier à la fabrication de moules poreux utilisés pour la fabrication de pièces céramiques par la méthode de coulée en barbotine sous pression.

10

**ETAT DE LA TECHNIQUE**

On sait obtenir du nitrure de silicium (type RBSN - Reaction Bonded Silicon Nitride) par frittage- réaction : après mise en forme d'une pièce par compactage de poudre de silicium avec ou sans additions destinées à le faciliter, on chauffe ensuite cette pièce en présence d'azote pour obtenir le nitrure de silicium à une température ne dépassant pas en général 1450°C. Cette technique présente l'avantage de conserver les dimensions du comprimé de départ sur la pièce obtenue après traitement thermique (l'augmentation de volume due à la réaction compense la diminution intervenant au moment de la densification); ceci permet la réalisation de pièces de géométrie complexe en minimisant les coûts d'usinage.

Le matériau obtenu a une porosité de l'ordre de 15 à 25 % en volume. Elle se présente sous forme de cavités poreuses dont les dimensions sont en moyenne de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ . Toutefois, ces cavités ne sont accessibles que par un réseau capillaire de faible dimension tel que 85 % de la porosité accessible par porosimétrie au mercure a un diamètre en général inférieur à 1  $\mu\text{m}$  et que son diamètre moyen est inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$ ; le faible diamètre de ces canaux ne peut pas assurer un débit de fluide mesurable; la porosité est donc pratiquement fermée. La conséquence de cette forme de porosité est que ce matériau ne présente pas de propriétés

- 2 -

de perméabilité suffisantes, et ne peut donc pas être utilisée pour des applications de filtrations.

Par contre, ce produit jouit d'une très bonne inertie chimique et tenue  
5 au choc thermique, en même temps que de très bonnes propriétés mécaniques suffisantes pour résister à des applications sous haute pression (10000 bars).

Par ailleurs, des pièces filtrantes peuvent être obtenues par frittage  
10 de poudre métallique, ou d'oxydes réfractaires, ou à base de polymères. Les métaux frittés, tout en conduisant à des pièces de porosité contrôlée, présentent les inconvénients de ne pas être inertes chimiquement, notamment dès que le milieu est un peu acide et de ne pas permettre la confection de pièces complexes. Les oxydes frittés sont moins inertes chimiquement  
15 que le nitrure de silicium; de plus, du fait de leur retrait lors du frittage, ils ne permettent pas de contrôler de façon aisée et précise la porosité et d'obtenir directement sans usinage des pièces ayant des cotes finales précises; enfin, ils n'ont pas une tenue au choc thermique excellente. En ce qui concerne les pièces filtrantes à base de polymères,  
20 la porosité est difficile à réaliser et à régler, de plus elles ne supportent pas la température, n'ont pas la tenue à l'abrasion des produits minéraux frittés et se déforment lorsqu'elles sont utilisées à des applications sous pression.

25 Pour l'application à des moules filtrants, principalement pour l'obtention d'objets en céramique par coulée en barbotine et pour les raisons invoquées ci-dessus, les métaux et oxydes frittés ne sont pas employés. On utilise habituellement des moules en plâtre ou gypse et plus rarement des moules à base de polymères. Mais les moules en plâtre sont fragiles, sujets  
30 à l'érosion lors de la coulée et du nettoyage, et à la corrosion si on emploie, dans la barbotine, de la silice et/ou des adjuvants. Leur durée de vie ne dépasse pas 10 à 50 coulées. Par ailleurs, la fréquence d'utilisation d'un même moule est très longue, environ 5h. entre deux coulées successives; elle pourrait être diminuée considérablement en  
35 utilisant la coulée sous pression, mais le moule n'est pas assez solide

et son frettage est indispensable, comme cela est indiqué dans le brevet BE 896 853.

Des moules à base de polymère ont aussi été proposés (brevet US 3 929 5 685) et sont utilisés principalement pour la coulée sous pression. Ainsi, le temps de coulée est ramené à environ 10 minutes, les moules sont réutilisables tout de suite et leur durée de vie doit pouvoir atteindre 10.000 coulées. Mais ils présentent l'inconvénient d'être sujet à des déformations élastiques sous l'action de la pression, ce qui rend difficile 10 l'obtention de pièces, notamment creuses, de cotes précises.

De même, le brevet J 60 033272 (Toyo Rubber) décrit des pièces poreuses en nitrure de silicium. La porosité est obtenue dans la pièce crue moulée par coulage d'une mousse de poudre de silicium obtenue à l'aide d'un 15 agent moussant (polyuréthane). La pièce crue est ensuite durcie par réaction de polymérisation avant de subir le traitement thermique de nitruration. Ce procédé où le moussage, qui est à l'origine de la porosité finale, est effectué dans le moule, présente l'inconvénient d'une mise en oeuvre délicate pour obtenir des pièces de structure et de propriétés 20 homogènes; il utilise aussi de grandes quantités de liants organiques carbonés qui peuvent être à l'origine de la présence parasite de carbure de silicium. Les pores obtenus sont en général de gros diamètre, habituellement supérieur à 100  $\mu\text{m}$ , et les caractéristiques mécaniques sont insuffisantes. Par ailleurs les pièces ne peuvent être obtenues 25 que par le procédé de coulage, sans pression.

#### OBJET DE L'INVENTION

Un objet de l'invention est la fabrication de pièces filtrantes en nitrure de silicium ayant une porosité ouverte réglable, dotées de très bonnes 30 caractéristiques mécaniques permettant son emploi sous fortes pressions, sans détérioration, ni déformation, d'une très bonne tenue aux chocs thermiques et à l'abrasion et d'une très grande inertie chimique, ces pièces étant obtenues directement aux cotes finales, sans usinage ultérieur.

- 4 -

Un autre objet de l'invention est d'obtenir des pièces en nitrure de silicium à porosité ouverte réglable, en utilisant comme procédé de mise en forme de la pièce crue à base de poudre de silicium, les méthodes employées couramment dans l'industrie céramique, et qui peuvent être  
5 : le pressage, le coulage, l'extrusion ou l'injection.

Dans ce cas, la porosité finale résulte, d'une part de la porosité initiale de la poudre compactée crue, et d'autre part de la porosité créée au cours du traitement thermique.

10

Ce principe de fabrication par compactage diffère de celui décrit dans le brevet japonais Toyo Rubber qui présente un matériau dont la structure poreuse est obtenue au stade cru par la formation d'une mousse de polyuréthane.

15

Un autre objet de l'invention est d'augmenter la porosité du nitrure de silicium du type RBSN, obtenu par frittage nitrurant, la porosité résultant de l'invention pouvant atteindre 40 % avec des diamètres moyens de pores accessibles au mercure pouvant être réglés entre 1 et 50  $\mu\text{m}$   
20 et plus particulièrement aux environs de 3 à 5  $\mu\text{m}$  pour l'obtention de moules poreux destinés à la coulée en barbotine (y compris sous pression) de pièces céramiques.

Un autre objet de l'invention est l'obtention de pièces poreuses en nitrure de silicium contenant peu d'oxynitrure.  
25

Un autre objet de l'invention est d'obtenir une porosité ouverte lors du frittage nitrurant de façon à obtenir des pièces perméables.

Un autre objet de l'invention est l'application de ces pièces filtrantes en nitrure de silicium à tout problème de séparation solide-gaz, solide-liquide, liquide-gaz, liquide-liquide, à froid comme à chaud ou à haute température (jusqu'à 1700°C), sous pression ou non, et utilisable avec un très grand nombre de produits ou atmosphères du fait de son inertie  
35 chimique.

- 5 -

Un autre objet de l'invention est l'application à toute opération de filtration, dépoussiérage, dévésiculation, de diffusion de gaz ou de liquide, d'ultrafiltration, d'osmose ou osmose inverse, etc.

- 5 Un autre objet de l'invention est l'application particulière de ces pièces filtrantes à l'obtention de moules poreux ou perméables.

Un autre objet de l'invention est l'application particulière de ces pièces filtrantes comme moules poreux pour la coulée en barbotine principalement  
10 pour la fabrication de pièces céramiques par coulée simple ou sous pression; ces moules poreux peuvent être également utilisés pour le coulage de métaux fondus, ou de différents matériaux organiques (polymères, plastiques, caoutchouc.

- 15 Ainsi, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des pièces filtrantes en nitrure de silicium qui sont perméables, qui ont des pores communiquant entre eux par un réseau capillaire, porosité dont on peut à volonté régler le diamètre entre 1  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ , qui restent stables en dimensions lors de leur frittage, un usinage ultérieur des pièces frittées étant ainsi  
20 rendu superflu, qui sont inertes chimiquement, résistent à l'abrasion et aux chocs thermiques, ont de bonnes caractéristiques mécaniques, tiennent à la température et peuvent travailler sous contraintes mécaniques, notamment sous forte pression.

## 25 DESCRIPTION DE L'INVENTION

Le procédé selon l'invention, de fabrication de pièces filtrantes en nitrure de silicium ayant une micro-porosité ouverte réglable, en dimension des pores et/ou en volume poreux, tout en présentant de bonnes caractéristiques mécaniques comprend la mise en forme de pièces crues  
30 à partir de poudres à base de silicium additionnées éventuellement d'adjuvants de mise en forme des pièces crues pouvant être mis en oeuvre en présence d'eau, puis le frittage-réaction de ces pièces par traitement thermique nitrurant en présence d'une atmosphère azotée et est caractérisé en ce que :

- a) on sélectionne la granulométrie de la poudre de silicium de départ, de façon à obtenir une densité et une structure prédéterminées lors de la mise en forme de la pièce crue, cette sélection étant déterminante pour la porosité que l'on retrouvera dans la pièce frittée finale.
- 5 b) on mélange à la poudre de silicium de la poudre de silice destinée à obtenir la porosité ouverte désirée tout en conservant de bonnes caractéristiques mécaniques au cours du traitement thermique de nitruration ultérieur.
- 10 c) on ajoute éventuellement au mélange de poudres obtenu en b), des composés organiques et/ou réfractaires sous forme de poudres fines de granulométrie choisie, ne réagissant pas avec le milieu lors du traitement thermique de nitruration et concourant à l'ajustement des caractéristiques de la porosité finale.
- 15 d) on met en forme ce mélange de poudres, pour obtenir des pièces dites crues, avant d'opérer le frittage-réaction nitrurant, par l'un quelconque des procédés suivants :
- pressage après ajout éventuel d'un adjuvant de pressage, éventuellement soluble ou émulsionnable dans l'eau, à l'aide d'une pression sélectionnée entre 10 et 2000 bar, en fonction de la porosité finale désirée
  - 20 - coulage en barbotine, après ajout d'un agent de mise en suspension,
  - injection, dans des moules, après ajout de polymères thermoplastiques, à des températures adaptées au polymère utilisé, comprises de préférence entre 70 et 200°C,
  - extrusion à travers une filière de forme quelconque, après ajout de
  - 25 polymères plastiques à des températures adaptées aux dits polymères, de préférence entre 70 et 200°C, ou après ajout d'un liant plastifiant organique pouvant être mis en oeuvre en présence d'eau (par ex. methyl cellulose)
- e) on procède à un traitement thermique en deux phases :
- 30 - la première en chauffant de 20°C jusqu'à une température d'au plus 800°C, à vitesse lente principalement, sous atmosphère inerte ou oxydante et/ou sous pression réduite, pour éliminer les matières organiques utilisées comme adjuvants de mise en forme.
- la deuxième, en chauffant jusqu'à une température de 1500° C, sous



- 7 -

atmosphère nitrurante en maintenant une pression partielle de SiO faible, de façon à éliminer les autres matières volatiles ou décomposables, telle que la silice, et à obtenir le nitrure de silicium poreux contenant peu d'oxynitrure.

5

La matière principale est une poudre de silicium, la qualité "électrométallurgique" du commerce convient.

La granulométrie peut varier de 1  $\mu\text{m}$  à 200  $\mu\text{m}$ , de préférence de 50 à 100  $\mu\text{m}$ .

Le contenu du mélange de départ en poudre de silicium qui en constitue l'élément essentiel, varie de 40 % en poids à une valeur qui peut être proche de 100 %, par exemple 98-99 % quand la porosité finale désirée doit être faible.

L'élément additionnel ayant pour rôle d'apporter la perméabilité au matériau tout en lui conservant les bonnes caractéristiques mécaniques du nitrure de silicium du type RBSN habituel, est généralement constitué par la silice qui, réagissant avec le milieu lors du traitement thermique, donne du monoxyde de silicium générant le type de porosité recherchée, non destructrice de la compacité et de la cohésion du matériau.

On peut éventuellement ajouter au mélange de silicium et de silice de départ des éléments additionnels porogènes qui contribuent à l'obtention de ladite porosité finale.

Ces éléments porogènes sont constitués par l'un au moins des éléments appartenant au groupe (1) formé par des produits organiques ou inorganiques inertes chimiquement par rapport au milieu et s'éliminant sous forme gazeuse par pyrolyse, combustion, réaction, au cours du traitement thermique.

Par exemple, ces éléments organiques combustibles ou volatils peuvent être :

- extraits du bois (lignosulfonate)
- méthyl cellulose
- polyéthylène glycol

- 8 -

- alcool polyvinylique.

Les proportions de ces ajouts varient de 0 à 30 % en poids par rapport au silicium présent, selon la porosité à obtenir. Ce type d'additif, s'il permet de jouer, de façon secondaire, sur la porosité finale désirée, a tendance à diminuer la tenue mécanique du produit final obtenu.

Ces additifs qui, comme on le verra, ont principalement pour rôle de faciliter la mise en forme de la pièce crue, sont évacués par pyrolyse, évaporation, combustion ou toute autre réaction gazogène, et leur départ aura pour effet secondaire de contribuer à la porosité ouverte dans le matériau.

En ce qui concerne la silice incorporée dans la poudre de silicium de départ, on utilise généralement une poudre fine de silice électrofondue broyée, à l'exclusion des verres, dont la granulométrie se situe entre 5 et 500  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 10 et 200  $\mu\text{m}$ . La quantité d'ajout peut varier de 2 à 30 % et de préférence de 5 à 20 % en poids du silicium de départ, selon la porosité à obtenir.

La création d'une microporosité faite de pores de faibles dimensions communiquant entre eux par un réseau important de capillaires, dont la répartition est homogène dans le matériau, pourrait s'expliquer par la réaction de la silice avec le milieu au cours du chauffage qui provoquerait son départ en partie ou en totalité sous forme de  $\text{SiO}$  et celui d'une partie du silicium de base selon la réaction :  $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 \text{SiO}$ .

Un tel phénomène résulte également du maintien d'une faible pression partielle de  $\text{SiO}$  au cours de la deuxième étape de chauffage et de la présence seulement d'une faible quantité de  $\text{SiO}_2$  par rapport au Si dans le mélange de départ.

Cette structure poreuse présente l'avantage de conserver au nitrure de silicium obtenu une tenue mécanique voisine de celle du nitrure de silicium type RBSN classique, bien que présentant une porosité ouverte totale plus importante.

- 9 -

Le matériau ainsi obtenu permet d'absorber les débits de fluide nécessaires aux applications de filtration tout en conservant une structure compacte ayant une forte cohésion caractéristique d'une très bonne tenue mécanique.

- 5 On peut ajouter éventuellement au mélange de départ en addition ou en substitution des éléments du groupe 1 des éléments réfractaires chimiquement inertes par rapport au milieu et ne formant pas de phase liquide au cours du traitement thermique, choisis parmi l'un au moins des composés appartenant au groupe (2) formé de préférence par : les
- 10 nitrure, carbure de silicium, l'alumine et plus généralement par les nitrures, les carbures, les autres produits réfractaires, en particulier les oxydes non réductibles par le silicium et ne formant pas de composés entre eux et/ou avec la silice. Dans ce cas, ces poudres jouent le rôle d'une "chamotte" utilisée couramment dans l'industrie céramique.

15

- Le volume et la densité de ces éléments inertes n'évoluant pas au cours de la cuisson ultérieure, on peut limiter ainsi l'augmentation de la densité finale du matériau elle-même due à la nitruration du silicium. La proportion de ces éléments inertes peut varier de 0 à 70%, de préférence
- 20 de 5 à 50% en poids du silicium de départ.

- Parmi les éléments des groupes 1 et 2, on peut en utiliser un seul ou plusieurs en combinaisons selon le résultat désiré dans le produit final. De même, les proportions de ces additions sont ajustées, dans les limites
- 25 citées, selon le résultat désiré.

- La granulométrie des additifs du groupe 2 doit être fine et a un effet sur la porosité et sur les caractéristiques mécaniques du produit obtenu. Généralement, la granulométrie des éléments du groupe 2 se situe entre
- 30 0,2 et 300  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 10 et 200  $\mu\text{m}$ . Pour des granulométries plus grossières, on observe une diminution nette des caractéristiques mécaniques. Des granulométries plus fines ne sont pas nécessaires et entraînent des inconvénients de manipulation.

- 35 La porosité désirée dans la pièce finale peut être obtenue, comme cela

- 10 -

a été dit, par la sélection de la répartition granulométrique de l'ensemble des poudres du mélange de départ, mais aussi par la sélection du procédé utilisé pour la mise en forme de la pièce crue.

Cette mise en forme est réalisée selon l'un ou l'autre des procédés  
5 suivants:

- le pressage,
- le coulage,
- l'extrusion,
- l'injection.

10

#### 1. Le pressage

Ce procédé consiste tout d'abord à remplir avec le mélange préparé un moule métallique dont la matrice est une empreinte de la pièce souhaitée.

Le mélange tel qu'il a été préalablement décrit pourra être additionné  
15 d'une part d'un adjuvant organique pouvant être mis en oeuvre en présence d'eau dont le rôle est de faciliter le pressage et d'autre part de donner une tenue mécanique suffisante à la pièce crue au moment du démoulage.

Le principal paramètre ayant une incidence sur les propriétés physiques finales, dont sur le spectre poreux du matériau est la répartition  
20 granulométrique et la morphologie des poudres utilisées dans le mélange de départ. Comme cela a déjà été mentionné, on utilise des poudres de silicium dont la granulométrie varie de 1 à 200  $\mu\text{m}$  et de préférence de 50 à 100  $\mu\text{m}$ , les éléments d'addition inertes présentant une granulométrie variant de 0,2 à 300  $\mu\text{m}$  plus particulièrement de 10 à 200  $\mu\text{m}$ .

25 Lors de la mise en forme par pressage, la pression à exercer sur la pièce est également un paramètre influent pour déterminer la porosité finale. Les pressions utilisées sont choisies dans l'intervalle de 10 bars à 2000 bars et particulièrement de 50 à 200 bars. Comme adjuvant de pressage, on peut utiliser les mêmes produits que ceux précédemment cités en tant  
30 qu'éléments porogènes organiques, à savoir :

- extraits du bois,
- méthyl cellulose,
- polyéthylène glycol
- alcool polyvinylique.

- 11 -

## 2) Le coulage

Il consiste à réaliser une barbotine, suspension stable et dense du mélange de départ dans un liquide, que l'on coule dans un moule poreux sur les parois duquel se dépose un empilement compact de particules de poudres, la pièce obtenue par ce procédé subit un séchage à l'air ambiant pendant une quinzaine d'heures suivi d'un étuvage effectué suivant un programme de température prédéterminé de manière à appliquer une température de plus en plus élevée (jusqu'à 100°C) pour éliminer l'eau résiduelle sans provoquer de fissuration de la pièce.

- 10 L'ajustement granulométrique est un paramètre aussi important pour la coulée que pour le pressage; bien que les répartitions granulométriques de chaque poudre doivent être adaptées au mode de mise en forme, les limites sont cependant les mêmes que précédemment.

La nature de l'agent de mise en suspension est également un paramètre influent sur les propriétés rhéologiques de la suspension et en conséquence sur le volume de la pièce coulée, donc de la porosité et de la densité obtenue dans le matériau final. On peut utiliser de l'eau, un alcool ou différentes cétones (cyclohexanone, penta hexanone).

Tous les adjuvants modifiant les propriétés physicochimiques de la barbotine, en conséquence modifiant sa rhéologie, modifient le volume de la pièce coulée, la porosité et la densité obtenue dans le matériau final.

## 3) L'injection

- 25 La mise en forme des pièces peut également être obtenue par le procédé d'injection.

On ajoute au mélange de poudres de départ, par malaxage, des polymères thermoplastiques (polystyrène ou polyéthylène, principalement) en proportions appréciables de manière à former une pâte susceptible de présenter des propriétés rhéologiques autorisant son injection dans un moule; les adjuvants thermoplastiques peuvent être remplacés par les plastifiants organiques susceptibles d'être mis en oeuvre en présence d'eau (par ex. méthyl cellulose). Les températures sont de préférence comprises entre 70 et 200°C. Ce procédé permet la réalisation de pièces de formes très complexes. Il est en particulier réservé à des pièces

- 12 -

de faible épaisseur en raison des problèmes posés par l'élimination des polymères par pyrolyse au coeur des pièces épaisses. Mais cet inconvénient peut être évité grâce à l'utilisation de produits polyéthylénés à groupements fonctionnels tels que paraffines, cires d'abeille, polyéthylène glycol, susceptibles de s'éliminer par exsudation à basse température lors de la cuisson.

Comme cités précédemment, les paramètres de la granulométrie des poudres, ainsi que des proportions des ajouts thermoplastiques à utiliser, sont déterminants sur les propriétés finales des pièces obtenues et sont les mêmes que précédemment.

#### 4) L'extrusion

La façon de procéder à partir du mélange de poudres de départ est identique à celle utilisée pour l'injection. La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière permettant d'obtenir des pièces de forme profilée.

Après la mise en forme de la pièce crue, par l'un quelconque des procédés décrits, on procède au traitement thermique.

Celui-ci se décompose en 2 phases. La première phase se fait en chauffant de 20°C à au plus 800°C, elle a pour but l'élimination des matières organiques, soit par combustion de celles-ci, soit par évaporation ou pyrolyse. Cette phase peut s'effectuer, sous pression réduite ou atmosphérique, en atmosphère inerte (par exemple d'argon, d'azote) ou sous atmosphère oxydante (par exemple air ambiant). Cette dernière possibilité a pour conséquence d'augmenter la quantité de silice présente dans le matériau par oxydation du silicium.

La seconde phase se fait en chauffant ensuite jusqu'à une température d'environ 1500° C. Elle permet, tout en terminant l'évacuation des matières organiques, l'élimination de la silice et la réaction de nitruration du silicium. L'atmosphère est obligatoirement à base d'azote, qui peut être de l'azote technique ou de l'ammoniac. La pression totale de l'atmosphère du four peut être inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique, mais de préférence, elle est aux environs de la pression atmosphérique et plus particulièrement supérieure à celle-ci, par exemple

- 13 -

de 30 g/cm<sup>2</sup>.

Il est nécessaire de maintenir, au cours de cette deuxième étape, une pression partielle de SiO faible pour éviter la formation d'oxynitrure, qui pourrait être générée par réaction de Si, SiO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> présents, et favoriser l'élimination de SiO<sub>2</sub> sous forme de SiO. Cette faible pression partielle est obtenue par exemple par un balayage suffisamment abondant de l'atmosphère du four par le gaz nitrurant pour maintenir la pression partielle de SiO à une valeur inférieure en général à 5 % et de préférence à 2,5 %, de la pression totale. Ainsi, le renouvellement de l'atmosphère de l'enceinte peut atteindre 20 fois son volume au cours de la phase de nitruration.

Pour améliorer ces 2 réactions, il est possible d'ajouter à l'atmosphère azotée un autre composé gazeux ou non, destiné à rendre l'atmosphère plus réductrice, par exemple l'hydrogène.

Dans certains cas, lorsque, par exemple, la quantité de produits organiques est faible, le chauffage peut s'effectuer en une seule étape. L'exothermicité de la réaction est contrôlée de façon identique à ce qui est fait dans le procédé habituel de nitruration, par exemple par action sur le cycle thermique ou sur l'introduction de l'agent azoté.

Ainsi, on obtient des pièces filtrantes dont la micro-porosité ouverte a été prédéterminée par les caractéristiques du mélange de départ et par les conditions opératoires utilisées lors de la mise en forme des pièces crues. L'élément de base de ces pièces est le nitrure de silicium; le rapport oxynitrure sur nitrure ne dépasse pas en général 15 %, grâce à l'emploi simultané d'une faible pression partielle de SiO et d'un faible rapport SiO<sub>2</sub>/Si dans le mélange de départ; mais on peut également retrouver les éléments réfractaires inertes additionnés, régulièrement dispersés dans le squelette de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de même que quelques impuretés non volatiles ou non décomposables qui peuvent être présentes dans les matières premières de départ (silicium, silice).

La structure microporeuse des pièces filtrantes peut être décrite ainsi:

- la porosité ouverte totale se situe entre 15 et 65 %, de préférence entre 20 et 40 %

La densité finale des pièces filtrantes se situe ainsi entre 1,2 et 2,5  
5 et de préférence entre 1,9 et 2,4; elle voisine ainsi la densité du produit RBSN classique.

- le diamètre moyen des pores accessible au mercure se situe entre 1  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 1 et 20  $\mu\text{m}$  et est généralement centré autour d'environ 3  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ .

10 Ceci est l'image d'un réseau très important de capillaires reliant les pores, permettant par leur volume global le débit nécessaire de filtration et assurant par leur faible section la retenue des grains qu'ils seront amenés à filtrer, ces derniers ne devant pas pénétrer dans la porosité.

Par comparaison, un produit RBSN classique a une porosité d'environ 20%  
15 qui est fermée.

La porosité ouverte et l'aptitude à la filtration ont été mises en évidence en mesurant le débit d'air traversant une paroi de 10  $\text{cm}^2$  de surface et de 4 cm d'épaisseur, sous une pression de 0,5 bar.

20 On a ainsi mesuré des débits d'air allant de 0 pour un matériau type RBSN classique fabriqué selon l'art antérieur, à au moins 20 l/h (soit 16 l  $\text{cm}/\text{cm}^2$  bar), valeur qui représente le débit d'air mesuré dans les mêmes conditions que ci-dessus, à travers une pièce de plâtre de la qualité utilisée habituellement pour la coulée en barbotine des pièces céramiques,  
25 et jusqu'à 5000 l/h (soit 4000 l  $\text{cm}/\text{cm}^2$  bar).

Simultanément pour ces matériaux, les caractéristiques mécaniques et physiques obtenues sont très bonnes, même avec des porosités importantes:

la résistance à la traction varie de 5 à 250 MPa, la dilatation thermique  
30 entre 20°C et 1000°C est d'environ  $3 \times 10^{-6}$ , la dureté Vickers d'environ 1200, la résistance à la flexion de 5 à 60 MPa (50 à 600  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ); la résistance à l'abrasion est proche de celle du RBSN classique.

Les pièces obtenues par le procédé selon l'invention peuvent servir à  
35 toutes opérations de séparation solide-gaz, liquide-gaz, liquide-solide;



- 15 -

elles conviennent précisément à la confection des moules pour la coulée en barbotine de pièces céramiques, et sont particulièrement adaptées à la coulée sous pression. En effet, leur porosité permet de forts débits de filtration, leur très bonne résistance mécanique est essentielle pour résister à la pression; leur résistance à l'abrasion, l'absence de retrait lors de la cuisson de la pièce crue et l'absence de déformation même sous forte pression permettent d'avoir des pièces aux cotes définitives, sans usinage ultérieur. Ceci est un avantage déterminant pour obtenir des pièces céramiques moulées de formes compliquées.

10

**EXEMPLES**

Les exemples donnés illustrent non limitativement l'invention et montrent en particulier qu'avec un même mode opératoire les propriétés du produit final, porosité d'une part, caractéristiques mécaniques d'autre part, peuvent varier dans de larges limites en ne modifiant que la composition du mélange de départ : granulométrie des composants, leurs proportions, leurs natures, etc.

De même, ils montrent que l'invention permet d'utiliser toutes les techniques classiques de mise en forme des pièces crues pour obtenir des pièces poreuses ayant de bonnes caractéristiques mécaniques.

**. Exemple 1**

On mélange dans un malaxeur planétaire pendant 5 heures les ingrédients suivants, en poids % du mélange :

- 25 - 84 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu\text{m}$
- 8 % de poudre de silice de granulométrie de diamètre moyen égal à 10  $\mu\text{m}$
- 4 % de liant organique à base de lignosulfonate introduit avec 4 % d'eau.

30 Le mélange ainsi obtenu d'un poids total de 5 kg est ensuite pressé uniaxialement dans un moule de 250x250 mm avec une pression de 40 kg/cm<sup>2</sup>.

Le compacté de poudre ainsi obtenu est ensuite introduit dans un four de 1 m<sup>3</sup> environ, porté à 800°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/h sous azote, puis à 1500°C, avec une vitesse moyenne de montée en température de 20°C/h, sous une atmosphère d'azote dont la pression

35

- 16 -

totale est supérieure à la pression atmosphérique de 30 g/cm<sup>2</sup>, le débit moyen d'azote étant de 10 l/mn.

Le produit ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- densité : 2,20
- 5 - porosité : 31 %
- résistance à la flexion : 500 kg/cm<sup>2</sup>
- résistance à la compression : 2500 kg/cm<sup>2</sup>
- perméabilité : 50 l/h mesuré avec le test défini précédemment.

10

Le tableau suivant donne le résultat de la répartition du volume poreux accessible par porosimétrie au mercure en fonction du diamètre des pores d'une part pour le nitrure de silicium obtenu, d'autre part pour un produit RBSN classique, à titre de comparaison.

15	DIAMETRE DES PORES en $\mu\text{m}$	VOLUME POREUX EN %	
		EXEMPLE 1	RBSN Classique
20	< 0,25	1 %	33 %
	0,25 - 0,5	3,3 %	52 %
	0,5 - 0,75	3,3 %	5 %
	0,75 - 1	3,3 %	3 %
	1 - 2,5	17,2 %	3 %
	2,5 - 5	27,8 %	
25	5 - 7,5	20,5 %	
	7,5 - 10	20,5 %	
	10 - 25	0	
	25 - 50	1,6 %	
	50 - 80	0	
30	80 - 100	0,5 %	3 %
	> 100	1 %	

- 17 -

On voit que, dans le cas de l'exemple 1, le diamètre moyen des pores est un peu inférieur à 5  $\mu\text{m}$  alors que celui du RBSN classique est seulement un peu supérieur à 0,3  $\mu\text{m}$ .

#### 5 . Exemple 2

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de l'exemple 1, le mélange diffère par une granulométrie de la silice introduite, plus grosse :

- 84 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu\text{m}$
- 8 % de poudre de silice de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu\text{m}$
- 4 % de liant organique à base de lignosulfonate introduit avec 4 % d'eau.

15 Le produit ainsi obtenu présente une porosité améliorée avec les caractéristiques suivantes :

- porosité : 39 %  
la répartition du volume poreux est très proche de celle de l'exemple 1 et le diamètre moyen des pores est un peu inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .
- 20 - résistance à la flexion : 290  $\text{kg}/\text{cm}^2$
- perméabilité : 100 l/h.

#### . Exemple 3

Les conditions opératoires sont identiques à celles de l'exemple 1, la composition du mélange de départ en diffère par l'introduction de carbure de silicium inerte :

- 64 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu\text{m}$
- 6 % de poudre de silice de granulométrie de diamètre moyen égal à 10  $\mu\text{m}$
- 30 - 22 % de poudre de carbure de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu\text{m}$
- 4 % de liant organique à base de lignosulfonate introduit avec 4 % d'eau.

- 18 -

Le produit ainsi obtenu présente une porosité améliorée, du niveau de celle obtenue dans l'exemple 2, mais avec des caractéristiques mécaniques plus faibles (proportion faible de Si). Les caractéristiques sont les suivantes :

- 5
- densité 1,90
  - porosité 40 %
  - résistance à la flexion 60 kg/cm<sup>2</sup>
  - résistance à la compression : 1010 kg/cm<sup>2</sup>
  - perméabilité 130 l/h.

10

. Exemple 4

Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 1. Le mélange de départ en diffère par la quantité d'éléments organiques :

- 15
- 77 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu$ m
  - 7 % de poudre de silice de granulométrie de diamètre moyen égal à 10  $\mu$ m
  - 11 % de liant organique à base de lignosulfonate introduit avec 5 % d'eau.

- 20
- Le produit ainsi obtenu présente une toujours bonne porosité, une perméabilité améliorée par rapport à celle obtenue dans les exemples 2 et 3 et de bonnes caractéristiques mécaniques. Les caractéristiques sont les suivantes:

- 25
- densité 1,95
  - porosité 39 %
  - résistance à la flexion 200 kg/cm<sup>2</sup>
  - perméabilité 350 l/h.

. Exemple 5

- 30
- On prépare une barbotine de composition suivante :

- 10 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu$ m
- 40 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 5  $\mu$ m

- 19 -

- 6,5 % de poudre de silice de granulométrie de diamètre moyen égal à 10  $\mu\text{m}$
- 20 % de poudre de nitrure de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 5  $\mu\text{m}$
- 5 - 23 % d'eau
- 0,5 % de défloculant à base de lignosulfonate.

Après une agitation en jarre pendant un temps de 10 heures on verse cette barbotine dans un moule en plâtre ayant un diamètre égal à 150 mm.

- 10 Au bout de 3 heures, la pièce crue est démoulée, puis séchée en étuve pendant 24 heures. Elle est ensuite portée à 1500°C avec une vitesse de montée en température de 15°C/h sous une atmosphère d'azote.

Le produit obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- densité 2
- 15 - porosité 35 %
- résistance à la flexion 400 kg/cm<sup>2</sup>
- perméabilité 80 l/min pour une épaisseur de 1 cm.

#### . Exemple 6

- 20 On mélange dans un malaxeur planétaire pendant 5 heures, à une température de 85°C, les ingrédients suivants :

- 60 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal à 50  $\mu\text{m}$
- 15 % de poudre de silicium de granulométrie de diamètre moyen égal
- 25 à 5  $\mu\text{m}$
- 7 % de poudre de silice de granulométrie de diamètre moyen égal à 10  $\mu\text{m}$
- 18 % de liants thermoplastiques à base de paraffine et de cire d'abeille.

- Le mélange ainsi obtenu est ensuite injecté dans un moule métallique
- 30 ou extrudé au travers d'une filière.

Les pièces sont portées :

- en premier lieu à 350°C, à une vitesse de montée en température de 5°C/h sous air,
- puis à 500°C avec une vitesse de montée en température de 15°C/h sous

- 20 -

azote.

Le produit ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- densité 2,1
- 5 - porosité 34 %
- résistance à la flexion 300 kg/cm<sup>2</sup>
- perméabilité 120 l/min pour une épaisseur de 1 cm.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de pièces filtrantes en nitrure de silicium ayant une micro-porosité ouverte réglable en volume poreux et/ou en dimension des pores tout en présentant de très bonnes caractéristiques mécaniques, comprenant la mise en forme de pièces crues à partir de poudres  
5 à base de silicium additionnées éventuellement d'adjuvants de mise en forme des pièces crues, puis le frittage-réaction de ces pièces, par traitement thermique nitrurant en présence d'une atmosphère azotée, caractérisé en ce que :
- a) on sélectionne la granulométrie de la poudre de silicium en fonction  
10 de la porosité désirée dans la pièce finale.
- b) on mélange à la poudre de silicium de la poudre de silice destinée à générer la porosité ouverte désirée tout en obtenant de très bonnes caractéristiques mécaniques au cours du traitement thermique nitrurant ultérieur.
- 15 c) on met en forme ces mélanges de poudres pour obtenir des pièces dites crues par l'un quelconque des procédés de pressage, coulée en barbotine, injection dans des moules ou extrusion à travers une filière.
- d) on procède à un traitement thermique en deux étapes :
- la première en chauffant de 20°C à une température d'au plus 800°C  
20 sous atmosphère inerte ou oxydante ou sous pression réduite de façon à éliminer les matières organiques utilisées dans les adjuvants de mise en forme.
- la deuxième en chauffant jusqu'à une température de 1500°C sous atmosphère nitrurante en maintenant une pression partielle de SiO faible,  
25 de façon à éliminer les autres matières volatiles ou décomposables et à obtenir le nitrure de silicium.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la proportion de silice par rapport à la poudre de silicium peut varier de 2 à 30 %  
30 et préférentiellement de 5 à 20 % en poids par rapport au silicium.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient la pression partielle de SiO à une valeur inférieure à 5 % de la pression

- 22 -

totale et de préférence 2,5 %.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'on ajoute éventuellement au mélange de poudres obtenu à l'étape 5 b) des composés organiques s'éliminant au cours du traitement thermique.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les composés organiques sont choisis préférentiellement dans le groupe formé par les extraits du bois, méthyl cellulose, polyéthylène glycol, alcool 10 polyvinylique et introduits dans la proportion de 0 à 30 % en poids par rapport au silicium présent.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'on ajoute éventuellement au mélange de poudres obtenu à l'étape 15 b) en addition ou en substitution aux composés organiques, un ou plusieurs composés réfractaires (ne réagissant pas avec le milieu).

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que les éléments réfractaires inertes chimiquement sont constitués par au moins un produit 20 réfractaire du groupe constitué par le carbure de silicium, le nitrure de silicium.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé réfractaire est constitué par l'alumine. 25

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la proportion d'élément réfractaire varie de 0 à 70 % et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au silicium.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 6, caractérisé en ce que la granulométrie de la poudre de silicium est choisie entre 1 et 200  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ , la granulométrie de la silice entre 5 et 500  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0 et 200  $\mu\text{m}$ , et la granulométrie des éléments réfractaires entre 0,2 et 300  $\mu\text{m}$ , de préférence 35 entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , en fonction de la porosité désirée dans la pièce



finale.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 6  
caractérisé en ce que lors de la mise en forme par pressage on utilise  
5 des adjuvants facilitant le compactage, de préférence des extraits du  
bois, méthyl cellulose, polyéthylène glycol, alcool polyvinylique.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 6  
caractérisé en ce que, lors de la mise en forme par coulée en barbotine,  
10 l'agent de mise en suspension est choisi parmi l'eau, un alcool ou  
différentes cétones, de préférence la cyclohexanone ou la pentahexanone.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 4, 6  
caractérisé en ce que, lors de la mise en forme par coulée par injection  
15 ou par extrusion et dans le but d'obtenir une pâte, on ajoute des polymères  
thermoplastiques de préférence polystyrène, polyéthylène et on utilise  
des températures d'injection choisies dans l'intervalle 70 à 200°C.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11, 12, 13  
20 caractérisé en ce que l'adjuvant introduit pour faciliter la mise en  
forme a une influence dont il faut tenir compte pour l'obtention de la  
porosité désirée dans la pièce finale.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lors de la  
25 deuxième étape, l'~~atmosphère nitrante~~ est formée par l'un au moins  
des composés suivants : azote et ammoniac.

16. Procédé selon la revendication 1 où, lors de la deuxième étape et  
dans le but d'améliorer l'élimination de la silice et la nitruration,  
30 on ajoute à l'atmosphère de l'hydrogène.

17. Pièces filtrantes en nitrure de silicium à porosité ouverte homogène  
obtenues selon le procédé de la revendication 1, caractérisées en ce  
que la porosité se situe entre 15 et 65 %, de préférence entre 20 et  
35 40 % et que simultanément leur tenue mécanique est très élevée.

- 24 -

18. Pièces filtrantes en nitrure de silicium à porosité ouverte homogène obtenues selon le procédé de la revendication 1, caractérisées en ce que le diamètre moyen des pores accessibles au mercure se situe entre 1  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 1  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$  et que simultanément 5 leur tenue mécanique est très élevée.

19. Pièces filtrantes selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18 caractérisées en ce qu'elles présentent une résistance à la flexion se situant entre 5 et 60 MPa et une résistance à la compression se situant 10 entre 50 et 500 MPa.

20. Pièces filtrantes selon l'une quelconque des revendications 17 ou 18, caractérisées en ce que leur perméabilité permet de les traverser par un débit d'air d'au moins 16 l par h sur une épaisseur de 1cm, par 15  $\text{cm}^2$  de surface et par bar de pression d'alimentation.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 87/00305

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. <sup>4</sup> C 04 B 35/58; C 04 B 38/00; B 28 B 1/26																				
<b>II. FIELDS SEARCHED</b> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Minimum Documentation Searched <sup>7</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl.<sup>4</sup></td> <td style="padding: 5px;">C 04 B; B 28 B</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>8</sup></div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. <sup>4</sup>	C 04 B; B 28 B														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Cl. <sup>4</sup>	C 04 B; B 28 B																			
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category <sup>9</sup></th> <th style="width: 70%; border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup></th> <th style="width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. <sup>13</sup></th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">BE, A, 517046 (THE CARBORUNDUM CO.) 14 February 1953 see claims 2-4, 8, 10, 13-18; page 2, lines 39-43; page 3, lines 6-12; page 4, lines 55-57; page 5, lines 7-17; page 6, lines 43-60; page 10, lines 6-10 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">GB, A, 1490543 (UKAEA) 02 November 1977 see claims 1-8; page 1, lines 41-42, 63-66; page 2, lines 119-122 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">GB, A, 2105316 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 23 March 1983 see claims 1-12; page 1, lines 25-30 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2318840 (NORTON CO) 18 February 1977 see claims 1-7; pages 4-8; examples 1-5 --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1, 6-9</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 1073407 (THE CARBORUNDUM CO.) 24 September 1954 see abstract; page 5, left hand column, at the bottom --</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-20</td> </tr> </table>			Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>	A	BE, A, 517046 (THE CARBORUNDUM CO.) 14 February 1953 see claims 2-4, 8, 10, 13-18; page 2, lines 39-43; page 3, lines 6-12; page 4, lines 55-57; page 5, lines 7-17; page 6, lines 43-60; page 10, lines 6-10 --	1-20	A	GB, A, 1490543 (UKAEA) 02 November 1977 see claims 1-8; page 1, lines 41-42, 63-66; page 2, lines 119-122 --	1-20	A	GB, A, 2105316 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 23 March 1983 see claims 1-12; page 1, lines 25-30 --	1-20	A	FR, A, 2318840 (NORTON CO) 18 February 1977 see claims 1-7; pages 4-8; examples 1-5 --	1, 6-9	A	FR, A, 1073407 (THE CARBORUNDUM CO.) 24 September 1954 see abstract; page 5, left hand column, at the bottom --	1-20
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>																		
A	BE, A, 517046 (THE CARBORUNDUM CO.) 14 February 1953 see claims 2-4, 8, 10, 13-18; page 2, lines 39-43; page 3, lines 6-12; page 4, lines 55-57; page 5, lines 7-17; page 6, lines 43-60; page 10, lines 6-10 --	1-20																		
A	GB, A, 1490543 (UKAEA) 02 November 1977 see claims 1-8; page 1, lines 41-42, 63-66; page 2, lines 119-122 --	1-20																		
A	GB, A, 2105316 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 23 March 1983 see claims 1-12; page 1, lines 25-30 --	1-20																		
A	FR, A, 2318840 (NORTON CO) 18 February 1977 see claims 1-7; pages 4-8; examples 1-5 --	1, 6-9																		
A	FR, A, 1073407 (THE CARBORUNDUM CO.) 24 September 1954 see abstract; page 5, left hand column, at the bottom --	1-20																		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>																				
<b>IV. CERTIFICATION</b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">09 November 1987 (09.11.87)</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">18 December 1987 (18.12.87)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">European Patent Office</td> <td style="padding: 5px;"></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	09 November 1987 (09.11.87)	18 December 1987 (18.12.87)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office											
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report																			
09 November 1987 (09.11.87)	18 December 1987 (18.12.87)																			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer																			
European Patent Office																				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	<p>Chemical Abstracts, volume 104, No 22, 2 June 1986 (Columbus, Ohio, US) H.J. Kleebe et al.; "Influence of silicon-powder characteristics on the pore structure of silicon-powder compacts and reaction-bonded silicon nitride", see page 318, abstract No 191476h &amp; J. Phys. Colloq. 1986, (C1), C1-97-C1-101</p> <p>-----</p>	1

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/FR 87/00305 (SA 18179)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/11/87

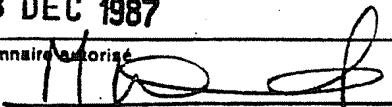
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE-A- 517046		None	
GB-A- 1490543	02/11/77	None	
GB-A- 2105316	23/03/83	None	
FR-A- 2318840	18/02/77	BE-A- 843961	10/01/77
		DE-A- 2632422	03/02/77
		US-A- 4043823	23/08/77
		GB-A- 1500657	08/02/78
		CA-A- 1069674	15/01/80
FR-A- 1073407		None	

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/FR 87/00305

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB <sup>4</sup> : C 04 B 35/58; C 04 B 38/00; B 28 B 1/26		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB <sup>4</sup>	C 04 B; B 28 B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>9</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>*</sup>	Identification des documents cités, <sup>11</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>12</sup>	N° des revendications visées <sup>13</sup>
A	BE, A, 517046 (THE CARBORUNDUM CO.) 14 février 1953 voir revendications 2-4, 8, 10, 13-18; page 2, lignes 39-43; page 3, lignes 6-12; page 4, lignes 55-57; page 5, lignes 7-17; page 6, lignes 43-60; page 10, lignes 6-10 --	1-20
A	GB, A, 1490543 (UKAEA) 2 novembre 1977 voir revendications 1-8; page 1, lignes 41-42, 63-66; page 2, lignes 119-122 --	1-20
A	GB, A, 2105316 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 23 mars 1983 voir revendications 1-12; page 1, lignes 25-30 --	1-20
A	FR, A, 2318840 (NORTON CO) 18 février 1977 voir revendications 1-7; pages 4-8; exemples 1-5 --	1, 6-9 ./.
<p><sup>*</sup> Catégories spéciales de documents cités: <sup>11</sup></p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>« &amp; » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
9 novembre 1987	18 DEC 1987	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé M. VAN MOL 	

III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS <sup>14</sup> (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICÉS SUR LA DEUXIÈME FEUILLE)		
Catégorie <sup>15</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	N° des revendications visées <sup>18</sup>
A	FR, A, 1073407 (THE CARBORUNDUM CO.) 24 septembre 1954 voir résumé; page 5, colonne de gauche, en bas --	1-20
A	Chemical Abstracts, vol. 104, no. 22, 2 juin 1986 (Columbus, Ohio, US) H.J. Kleebe et al.: "Influence of silicon-powder characteristics on the pore structure of silicon-powder compacts and reaction-bonded silicon nitride", voir page 318, résumé no. 191476h & J. Phys. Colloq. 1986, (C1), C1-97-C1-101 -----	1

# ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 87/00305 (SA 18179)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 17/11/87

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
BE-A- 517046		Aucun	
GB-A- 1490543	02/11/77	Aucun	
GB-A- 2105316	23/03/83	Aucun	
FR-A- 2318840	18/02/77	BE-A- 843961 DE-A- 2632422 US-A- 4043823 GB-A- 1500657 CA-A- 1069674	10/01/77 03/02/77 23/08/77 08/02/78 15/01/80
FR-A- 1073407		Aucun	

Pour tout renseignement concernant cette annexe :  
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82